

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 64-079019

(43)Date of publication of application : 24.03.1989

(51)Int.Cl. C01G 53/00

(21)Application number : 62-235015

(71)Applicant : DAINICHISEIKA COLOR & CHEM MFG
CO LTD
UKIMA CHEM & COLOUR MFG CO LTD

(22)Date of filing : 21.09.1987

(72)Inventor : TERADA HIROMI
KAWAKAMI TORU
NISHIO AKIRA

(54) PEROVSKITE TYPE FINE POWDER AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the thermally stable titled fine powder having large BET specific surface area, by substituting Co or Fe for a part of Ni in a specified perovskite type fine powder.

CONSTITUTION: The amount of Co or Fe which substitutes a part of Ni in perovskite type fine powder expressed in formula ANiO_3 is regulated to 7.5W35mol.% in terms of Ni. (In formula, A is a rare earth element or a rare earth element whose one part is substituted by alkali earth metal.) By mixing and reacting an aq. soln. of water soluble salts (e.g. chloride) of transition metal such as Ni and rare earth element (and alkali earth metal) in metal mol. ratio of about one, an aq. soln. of alkali agent (e.g. NaOH) in the amt. required for neutralization or more and an aq. soln. of oxidizing agent (e.g. H_2O_2) in the required amt., a slurry of oxides of each constituent element is obtd. Then, the precursor obtd. by filtering the slurry, by washing, thereafter by deflocculating in water, by adding with 0.02W0.5wt.% an aq. soln. of CoCl_2 , ZnCl_2 , MnCl_2 or FeCl_2 , expressed in terms of anhydrous salt, to the targeted perovskite type fine powder, by mixing and thereafter by filtering and drying, is calcined in non-oxidative atmosphere to obtain the titled fine powder having $\geq 5\text{m}^2/\text{g}$ BET specific surface area.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭64-79019

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和64年(1989)3月24日

C 01 G 53/00

A-7202-4G

審査請求 未請求 発明の数 2 (全10頁)

⑮ 発明の名称 プロブスカイト型微粉体及びその製造方法

⑯ 特 願 昭62-235015

⑰ 出 願 昭62(1987)9月21日

| | | |
|---------|------------|---------------------|
| ⑱ 発 明 者 | 寺 田 裕 美 | 埼玉県大宮市北袋町1-190-2 |
| ⑱ 発 明 者 | 川 上 徹 | 千葉県松戸市野菊野菊野5-904 |
| ⑱ 発 明 者 | 西 尾 章 | 東京都中野区江原町2-17-7 |
| ⑲ 出 願 人 | 大日精化工業株式会社 | 東京都中央区日本橋馬喰町1丁目7番6号 |
| ⑲ 出 願 人 | 浮間合成株式会社 | 東京都中央区日本橋馬喰町1丁目7番6号 |
| ⑳ 代 理 人 | 弁理士 吉田 勝広 | |

明 細 書

1. 発明の名称

ペロブスカイト型微粉体及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 一般式 $ANiO_3$ (Aは希土類元素又はその一部をアルカリ土類金属で置換したもの) で表わされるペロブスカイト型微粉体において、ニッケルの一部がコバルト、マンガン及び鉄からなる群から選ばれる金属で置換され、且つ BET 比表面積が $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることを特徴とする熱安定性に優れたペロブスカイト型微粉体。

(2) コバルト、マンガン及び鉄からなる群から選ばれる金属の置換量が、ニッケル1モル当たり $0.075 \sim 0.35$ モルである特許請求の範囲第(1)項に記載のペロブスカイト型微粉体。

(3) 一般式 $ANi_{1-x}(Co_x, Mn_x \text{ 又は } Fe_x)O_3$ (Aは希土類元素又はその一部をアルカリ土類金属で置換したもの) で表わされるペロブスカイト型微粉体の製造方法において、構成元素の水溶性塩を

水性媒体中でアルカリ剤によって中和析出し、得られた析出物を水洗及び濾過し、金属塩化物水溶液で処理した後、焼成することを特徴とするペロブスカイト型微粉体の製造方法。

(4) 金属塩化物処理量が、焼成後のペロブスカイト型微粉体に対し、無水塩に換算して微粉体の $0.02 \sim 0.5$ 重量%である特許請求の範囲第(3)項に記載のペロブスカイト型微粉体の製造方法。

(5) 金属塩化物が、塩化コバルト、塩化亜鉛、塩化マンガン又は塩化鉄である特許請求の範囲第(3)項に記載のペロブスカイト型微粉体の製造方法。

(6) 構成元素の水溶性塩を水性媒体中でアルカリ剤によって中和析出する際、析出と同時に又は析出後に液相中で酸化処理する特許請求の範囲第(3)項に記載のペロブスカイト型微粉体の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

特開昭64-79019(2)

本発明はペロブスカイト型微粉体及びその製造方法に関し、更に詳しくは非常に大きなBET比表面積を有し、且つ熱的に安定なニッケルを主成分とするペロブスカイト型微粉体とその製造方法を提供するものである。

(従来技術及びその問題点)

従来、希土類元素とコバルト、ニッケル、マンガ、鉄等の遷移金属との酸化物からなるペロブスカイト型化合物は公知であり、その微粉体は優れた耐熱性と高い活性を有する各種触媒及び電子材料として広く研究されている。

本発明者は、先に、液相での酸化を特徴とする湿式沈殿方法により非常に大きなBET比表面積を有するペロブスカイト型微粉体及びその製造方法について発表した(特開昭61-222826号公報参照)。

その製造方法によれば、酸化物同士を混合し焼成するいわゆる乾式法に比べ、より大きなBET比表面積を有し、又、金属アルコキシド法、スプレードライ法、フリーズドライ法等の新しい他

の方法に比べて低コストで大量生産可能なペロブスカイト型微粉体が得られる。

その中でニッケル系ペロブスカイト型化合物は、生成温度が他のコバルト、マンガ、鉄系のものが800℃前後であるのに比べ、それよりも200℃程高く1,000℃前後である。そのため、より高温での耐熱性に優れたペロブスカイト化合物として期待がかけられているが、1,000℃前後の温度で焼成中、又は焼成後再び900乃至1,000℃で耐熱性テストをすると、そのペロブスカイト相が歪んだペロブスカイト相(distorted perovskite)に徐々に転移する現象がみられる。

又、同時に一部ペロブスカイト相が分解したり又は未反応の酸化ニッケル(NiO)相が出現する現象がみられる。この様になったものは触媒としての活性は急激に低下する。すなわち、ニッケル系ペロブスカイト化合物は熱的安定性が悪いという欠点を有している。

(問題点を解決するための手段)

を水性媒体中でアルカリ剤によって中和析出し、得られた析出物を水洗及び濾過し、金属塩化物水溶液で処理した後、焼成することを特徴とするペロブスカイト型微粉体の製造方法である。

(作 用)

先ず第一に、ニッケル単独のペロブスカイト相の場合には、どのような合成条件下で生成したものであっても、高温下では歪んだペロブスカイト相が現われるが、そのニッケルの一部をコバルト、マンガ又は鉄で置換することにより完全なペロブスカイト相となり、高温下でも歪んだペロブスカイト相は出現しないことを発見した。

次に、酸化ニッケル相の出現は、未反応酸化ニッケルによる場合とペロブスカイト相の分解による場合との2通り予想されるが、多くの場合その両方が原因である。そのため第二に未反応酸化ニッケルのない完全なペロブスカイト相を確立するため、次の方法を採用した。

すなわち、構成元素の水溶性塩を水性媒体中でアルカリ剤によって中和析出し、得られた析出物

本発明者は、上記の如き従来技術の欠点を解決し、従来技術の要望に応えるべく鋭意研究の結果、構成元素の一部を置換することによって、熱的に安定すなわち歪んだペロブスカイト相が出現せず又酸化ニッケルへの分解及び未反応物としての酸化ニッケルの極めて少ないペロブスカイト型微粉体の得られることを確認し、本発明を完成した。

すなわち、本発明は、2発明からなり、第一の発明は、一般式 $ANiO_3$ (Aは希土類元素又はその一部をアルカリ土類金属で置換したもの)で表わされるペロブスカイト型微粉体において、ニッケルの一部がコバルト、マンガ及び鉄からなる群から選ばれる金属で置換され、且つBET比表面積が $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることを特徴とする熱安定性に優れたペロブスカイト型微粉体であり、第二の発明は、一般式 $ANi_{1-x}(Co_x, Mn_x \text{ 又は } Fe_x)O_3$ (Aは希土類元素又はその一部をアルカリ土類金属で置換したもの)で表わされるペロブスカイト型微粉体の製造方法において、構成元素の水溶性塩

特開昭64-79019 (3)

を水洗、濾過後に金属塩化物水溶液で処理することにより、この塩化物が焼成時の反応助剤的作用を生じ、焼成後に得られた微粉体はX線的に酸化ニッケルの殆ど存在しないペロブスカイト相となった。

(好ましい実施態様)

次に好ましい実施態様を挙げて本発明を更に詳細に説明する。

本発明に使用する希土類元素とは、ランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、プロメチウム、サマリウム、ユーロピウム、カドリウム等の希土類元素であり、又、これらの希土類元素の一部に代えてストロンチウム、バリウム等のアルカリ土類金属も使用することができる。本発明においては、希土類元素又はアルカリ土類金属を2乃至4価の水溶性塩として使用する。

これらの水溶性塩としては、塩化物、硝酸塩、硫酸塩、酢酸塩等水溶性の塩であればいかなるものでもよく、又、これらの化合物は、単独でも混合物としても使用することができる。

優れた熱安定性と $5\text{ m}^2/\text{g}$ という高いBET比表面積を有する。

本発明のペロブスカイト微粉体は、好ましくは上記構成元素の水溶性塩を水性媒体中でアルカリ剤によって中和して混合析出し、得られた析出物を水洗及び濾過し、金属塩化物水溶液で処理した後、焼成することによって製造される。

上記の希土類元素(及びアルカリ土類金属)の塩の水溶液と、ニッケルを主成分としその一部をコバルト、マンガン又は鉄で置換した混合物の水溶性塩の水溶液とから、これらをアルカリ剤で中和してその酸化物及び/又は水酸化物を混合析出する方法はいずれの方法でもよく、例えば、

(1) 希土類元素(及びアルカリ土類金属)の塩の水溶液と、ニッケルを主成分としその一部をコバルト、マンガン又は鉄で置換した水溶性塩とを水中に溶解した水溶液を調製し、この中にアルカリ剤又はその水溶液を添加して中和する方法。

(2) 上記水溶液を別々又は混合してアルカリ剤の水溶液中に注入する方法。

本発明で使用するニッケル及びその一部を置換するコバルト、マンガン又は鉄は、2価又は3価の水溶性塩として使用し、塩化物、硝酸塩、硫酸塩、酢酸塩等水溶性の塩であればいずれでもよく、又、これらの化合物は単独でも混合物としても使用できる。

本発明においては、上記の如き希土類元素(及びアルカリ土類金属)の水溶性塩と、ニッケルを主成分とする遷移金属の水溶性塩とを金属モル比が約1:1で使用するのが好ましい。又、ニッケルの一部をコバルト、マンガン及び鉄からなる群より選ばれる金属の置換量は、ニッケル1モル当り0.075乃至0.35モルの範囲が望ましく、これより少ないと得られるペロブスカイト化合物中に歪んだペロブスカイト相が現われる。一方、置換量が多過ぎてはニッケル系ペロブスカイトの特徴である高いBET比表面積が得られず、高温での焼結が激しく、急激なBET比表面積の低下が生じて好ましくない。

以上の通りの本発明のペロブスカイト微粉体は

(3) アルカリ剤の水溶液中に希土類元素(及びアルカリ土類金属)の塩の水溶液と、ニッケルを主成分としその一部をコバルト、マンガン又は鉄で置換した水溶性塩を別々又は同時に添加する方法。

(4) 上記(1)乃至(3)の方法において、希土類元素(及びアルカリ土類金属)の塩の水溶液と、ニッケルを主成分としその一部をコバルト、マンガン又は鉄で置換した水溶性塩又はそれらの水溶液をアルカリ剤の水溶液中に順次添加する方法。

等が使用でき、これらに限定されず、要するに希土類元素(及びアルカリ土類金属)の酸化物及び/又は水酸化物と、ニッケルを主成分としその一部をコバルト、マンガン又は鉄で置換した酸化物及び/又は水酸化物とが均一に混合した状態で得られる方法であればいかなる方法でもよい。

このような混合析出方法において使用するアルカリ剤としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、アンモニア水等いずれの

アルカリ剤でもよい。

アルカリ剤の使用量は、上記希土類元素（及びアルカリ土類金属）と、ニッケルを主成分としその一部をコバルト、マンガン又は鉄で置換した遷移金属の水溶性塩とを十分に中和できる量であればよいが、過剰のアルカリ剤を使用するのが好ましい。

又、これらの中和によって生じる希土類元素（及びアルカリ土類金属）と、ニッケルを主成分とし、その一部をコバルト、マンガン又は鉄で置換した遷移金属の水酸化物及び／又は酸化物のスラリー濃度は、約1乃至5重量%程度が好適である。

本発明においては、このようにして得られたスラリー中に2価の金属イオンが存在する場合には、その2価の金属イオンをスラリー中で3価の金属イオンに酸化することが好ましい。

使用する酸化剤としては、過酸化水素、酸素、塩素酸ナトリウム等いずれの酸化剤でもよいが、好ましいものは、酸化によって不純物を生じない

きる。

ここで使用する塩化物は焼成後のペロブスカイト型微粉体に対し、その0.02乃至0.5重量%が前駆体中に残るのが望ましく、これより少ないと殆ど効果がなく、又、多過ぎた場合は焼成時に焼結が進みすぎて、BET比表面積は小さくなるばかりでなく、再分散不可能なまでに粒成長が進んでしまうので好ましくない。

本発明では、上記前駆体を通常の雰囲気、好ましくは非還元性の雰囲気下で約800乃至1,100の温度、好ましくは950℃程度の温度まで室温から2乃至5時間かけて昇温させた後、20分間乃至1時間焼成することによって本発明の目的である $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上のBET比表面積を有する熱安定性に優れたペロブスカイト型微粉体を得ることができる。

（効 果）

以上の如き本発明によれば、従来のニッケル系ペロブスカイト化合物の欠点である熱的な不安定さ、すなわち高温での歪んだペロブスカイト相へ

特開昭64-79019 (4)

酸化剤、例えば、過酸化水素や酸素ガスが好ましい。

酸化剤の使用量は、2価の金属が3価の金属イオンに酸化されるに必要な量であればよいが、酸化を完全にするためにある程度過剰な割合で使用するのが好ましい。

このような酸化には前記のスラリーをそのまま使用してもよいし、又、予め前記スラリーから不要なカチオンやアニオン、例えば、ナトリウムイオンやカリウムイオン等のカチオン或いは硝酸イオンや塩素イオンの各種酸イオンを除去した後行ってもよい。そのまま使用して酸化を行った場合には酸化終了後に上記の如き不要イオンをスラリーの濾過、水洗等によって除去する必要がある。

本発明では好ましくは上記脱イオン後のスラリー又はペーストを各種金属塩化物、望ましくは塩化コバルト、塩化マンガン、塩化鉄、塩化ニッケル又はそれらの混合物で処理して、濾過後乾燥してペロブスカイト化合物前駆体を得ることがで

の転移及び酸化ニッケルへの分解のない熱的に安定で且つBET比表面積の高いペロブスカイト型微粉体が提供される。

次に実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。尚、文中、%とあるのは特に断りのない限り重量基準である。

実施例1

酸化ランタン(La_2O_3) 32.6gを60%硝酸水溶液43ccに完全に溶解し、この水溶液中に硝酸ニッケル($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 46.6g及び硝酸コバルト($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 11.8gを溶解し、水を加えて全量を300ccとする。

一方、水酸化ナトリウム45gを水200ccに溶解した溶液及び過酸化水素15%水溶液50ccを用意し、予め70.0ccの水を入れた攪拌機付の容器中に上記3溶液を同時に注入する。この間のスラリー液のpHは10付近に、そして温度は30℃に維持する。

析出反応及び酸化反応終了後、過剰の水酸化ナトリウム水溶液の全量を加える。この状態で

pHは13.0であった。

得られた生成物を濾過及び水洗し、不要なカチオンやアニオン等の不純物を除去した後、再び1ℓの水に溶解して予め用意した塩化コバルト($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 1.5gをこのスラリー中に均一になるように溶解する。

再び濾過した後、100℃にて十分に乾燥する。この乾燥物を室温から950℃まで5時間かけて昇温後、1時間焼成して本発明のペロブスカイト型化合物($\text{LaNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$)微粉体を得た。この微粉体のX線回折パターンは第1図の通りであり、ペロブスカイト型相に完全に一致していた。又、BET比表面積は9 m^2/g であった。

実施例2

硝酸コバルト($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 11.8gの代わりに硫酸マンガン($\text{MnSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 3.4g及び硝酸第2鉄($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) 5.6gを使用する以外は実施例1と同様にして、本発明のペロブスカイト型化合物($\text{LaNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$)の微粉体を得た。

学試薬) 3gをポリ袋中にて十分振とうさせ、径10mmの石英管中央に充填させ、プロパン3 ml/min 、空気300 ml/min の混合ガスを通常の固定床流通式反応装置を利用して燃焼させて評価した($\text{SV}=1,900\text{H}^{-1}$)。その結果を第5図に示した。

以上の耐熱性及び触媒活性の試験から明らかのように、本発明によって得られたニッケル系ペロブスカイト型微粉体は従来の単純ニッケル系ペロブスカイト型微粉体に比べ、高温中で歪んだペロブスカイト相への転移及び酸化ニッケルへの分解のない熱的に安定なペロブスカイト型微粉体であることが明らかである。又、触媒活性面でも本発明品は従来品に比べ優れていることが明らかである。

4. 図面の簡単な説明

第1図は実施例1で得られた微粉体のX線回折パターンを、第2図は比較例1で得られた微粉体のX線回折パターンを、第3図は実施例1で得られた微粉体の耐熱テスト後のX線回折パターン

特開昭64-79019(5)

この微粉体のX線回折パターンは第1図とはほぼ同様であった。又、BET比表面積は9.5 m^2/g であった。

比較例1

硝酸コバルト($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 11.8gを使用しないで、硝酸ニッケル($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 58.3gのみを使用し、再溶解の操作を行わず、又、焼成温度を1,000℃にする以外は実施例1と同様の操作をし微粉体を得た。この微粉体のX線回折パターンは第2図の様であり、 $2\theta=33^\circ$ 付近のピークが完全に分離しないやや未発達なペロブスカイト相を示す。又、酸化ニッケルの存在を示すピークもみられる。

以上の如くして得られた本発明及び比較例のペロブスカイト型微粉体の耐熱性及び触媒活性について調べた。

耐熱性は得られた微粉体を950℃にて6時間保持し、そのX線回折パターンを調べた。X線回折パターンは第3図及び第4図に示した。

触媒活性は微粉体0.2g及び石英砂(関東化

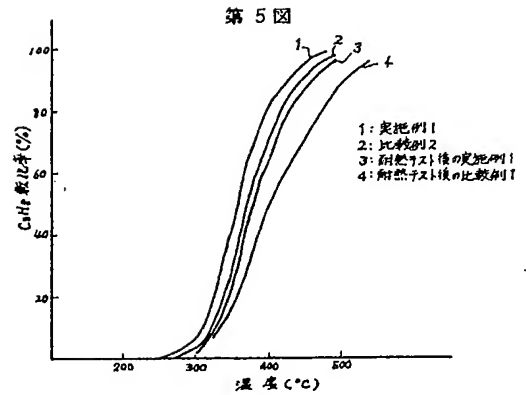
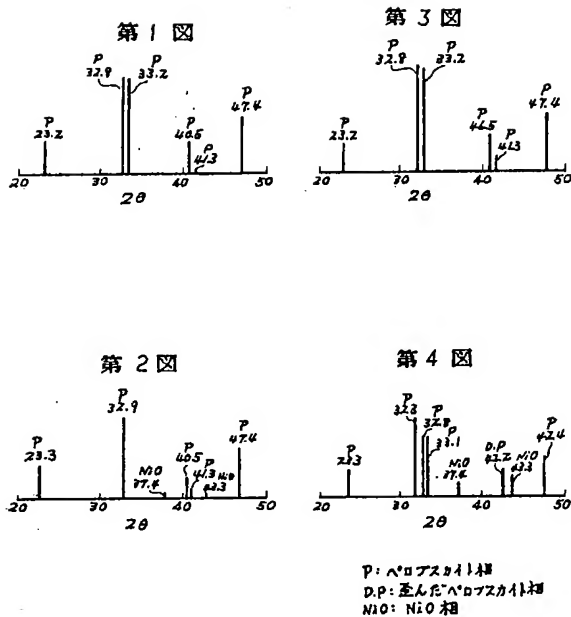
を、第4図は比較例1で得られた微粉体の耐熱テスト後のX線回折パターン(いずれもX線源は $\text{CuK}\alpha$ 使用)を示し、第5図は実施例及び比較例で得られた微粉体の触媒活性を示す図である。

特許出願人 大日精化工業株式会社

他1名

代理人 弁理士 吉田 勝 広

特開昭64-79019(6)



手続補正書 (自発)

昭和63年 8月 3日

特許庁長官殿

1. 事件の表示
特願昭62-235015号
2. 発明の名称
ペロプスカイト型微粉体及びその製造方法
3. 補正をする者
事件との関係 特許出願人
住 所 東京都中央区日本橋馬喰町一丁目7番6号
名 称 (282) 大日精化工業株式会社 (他1名)
代表者 高橋 靖
4. 代理人
住 所 東京都千代田区神田佐久間町三丁目27番地
大洋ビル4階401号 (〒101)
☎ 03(863) 2071
氏 名 (7769) 弁理士 吉田 勝広
5. 補正の対象
明 細 書
6. 補正の内容
明細書全文を訂正する。



全文訂正明細書

1. 発明の名称

ペロプスカイト型微粉体及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 一般式 $ANiO_3$ (Aは希土類元素又はその一部をアルカリ土類金属で置換したもの) で表わされるペロプスカイト型微粉体において、ニッケルの一部がコバルト又は鉄で置換され、且つBET比表面積が $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることを特徴とする熱安定性に優れたペロプスカイト型微粉体。

(2) コバルト又は鉄の置換量が、ニッケル1モル当り0.075乃至0.35モルである特許請求の範囲第(1)項に記載のペロプスカイト型微粉体。

(3) 一般式 $ANi_{1-x}(Co_x \text{ 又は } Fe_x)O_3$ (Aは希土類元素又はその一部をアルカリ土類金属で置換したもの) で表わされるペロプスカイト型微粉体の製造方法において、構成元素の水溶性塩を水性媒体中でアルカリ剤によって中和析出し、得られた

特開昭64-79019(7)

析出物を水洗及び濾過し、金属塩化物水溶液で処理した後、焼成することを特徴とするペロブスカイト型微粉体の製造方法。

(4) 金属塩化物処理量が、焼成後のペロブスカイト型微粉体に対し、無水塩に換算して微粉体の0.02乃至0.5重量%である特許請求の範囲第(3)項に記載のペロブスカイト型微粉体の製造方法。

(5) 金属塩化物が、塩化コバルト、塩化亜鉛、塩化マンガン又は塩化鉄である特許請求の範囲第(3)項に記載のペロブスカイト型微粉体の製造方法。

(6) 構成元素の水溶性塩を水性媒体中でアルカリ剤によって中和析出する際、析出と同時に又は析出後に液相中で酸化処理する特許請求の範囲第(3)項に記載のペロブスカイト型微粉体の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はペロブスカイト型微粉体及びその製造

カイト型微粉体が得られる。

その中でニッケル系ペロブスカイト型化合物は、生成温度が他のコバルト、マンガン、鉄系のものが800℃前後であるのに比べ、それよりも200℃程高く1,000℃前後である。そのため、より高温での耐熱性に優れたペロブスカイト化合物として期待がかけられているが、1,000℃前後の温度で焼成中、又は焼成後再び900乃至1,000℃で耐熱性テストをすると、そのペロブスカイト相が歪んだペロブスカイト相(distorted perovskite)に徐々に転移する現象がみられる。

又、同時に一部ペロブスカイト相が分解したり又は未反応の酸化ニッケル(NiO)相が出現する現象がみられる。この様になったものは触媒としての活性は急激に低下する。すなわち、ニッケル系ペロブスカイト化合物は熱的安定性が悪いという欠点を有している。

(問題点を解決するための手段)

本発明者は、上記の如き従来技術の欠点を解決

方法に関し、更に詳しくは非常に大きなBET比表面積を有し、且つ熱的に安定なニッケルを主成分とするペロブスカイト型微粉体とその製造方法を提供するものである。

(従来技術及びその問題点)

従来、希土類元素とコバルト、ニッケル、マンガ、鉄等の遷移金属との酸化物からなるペロブスカイト型化合物は公知であり、その微粉体は優れた耐熱性と高い触媒活性を有し、各種触媒及び電子材料等として広く研究されている。

本発明者は、先に、液相での酸化を特徴とする湿式沈殿方法により非常に大きなBET比表面積を有するペロブスカイト型微粉体及びその製造方法について発表した(特開昭61-222928号公報参照)。

その製造方法によれば、酸化物同士を混合し焼成するいわゆる乾式法に比べ、より大きなBET比表面積を有し、又、金属アルコキシド法、スプレードライ法、フリーズドライ法等の新しい他の方法に比べて低コスト且つ大量生産でペロブス

カイト型微粉体が得られる。し、従来技術の要望に応えるべく鋭意研究の結果、構成元素の一部を特定の金属で置換することによって、熱的に安定すなわち歪んだペロブスカイト相が出現せず又酸化ニッケルへの分解及び未反応物としての酸化ニッケルの極めて少ないペロブスカイト型微粉体の得られることを確認し、本発明を完成した。

すなわち、本発明は、2発明からなり、第一の発明は、一般式 $ANiO_3$ (Aは希土類元素又はその一部をアルカリ土類金属で置換したもの)で表わされるペロブスカイト型微粉体において、ニッケルの一部がコバルト又は鉄で置換され、且つBET比表面積が $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることを特徴とする熱安定性に優れたペロブスカイト型微粉体であり、第二の発明は、一般式 $ANi_{1-x}(Co_x\text{又は}Fe_x)O_3$ (Aは希土類元素又はその一部をアルカリ土類金属で置換したもの)で表わされるペロブスカイト型微粉体の製造方法において、構成元素の水溶性塩を水性媒体中でアルカリ剤によって中和析出し、得られた析出物を水洗及び濾過し、金属塩

化物水溶液で処理した後、焼成することとを特徴とするペロブスカイト型微粉体の製造方法である。

(作 用)

先ず第一に、ニッケル単独のペロブスカイト相の場合には、どのような合成条件下で生成したものであっても、高温下では歪んだペロブスカイト相が現われるが、そのニッケルの一部をコバルト又は鉄で置換することにより完全なペロブスカイト相となり、高温下でも歪んだペロブスカイト相は出現しないことを発見した。

次に、酸化ニッケル相の出現は、未反応酸化ニッケルによる場合とペロブスカイト相の分解による場合との2通り予想されるが、多くの場合その両方が原因である。そのため第二に未反応酸化ニッケルのない完全なペロブスカイト相を確立のため、次の方法を採用した。

すなわち、構成元素の水溶性塩を水性媒体中でアルカリ剤によって中和析出し、得られた析出物を水洗、濾過後に金属塩化物水溶液で処理するこ

するコバルト又は鉄は、2価又は3価の水溶性塩として使用し、塩化物、硝酸塩、硫酸塩、酢酸塩等水溶性の塩であればいずれでもよく、又、これらの化合物は単独でも混合物としても使用できる。

本発明においては、上記の如き希土類元素（及びアルカリ土類金属）の水溶性塩と、ニッケルを主成分とする遷移金属の水溶性塩とを金属モル比が約1：1で使用するのが好ましい。又、ニッケルの一部を置換するコバルト又は鉄の量は、ニッケル1モル当り0.075乃至0.35モルの範囲が望ましく、これより少ないと得られるペロブスカイト化合物中に歪んだペロブスカイト相が現われる。一方、置換量が多過ぎてはニッケル系ペロブスカイトの特徴である高いBET比表面積が得られず、高温での焼結が激しく、急激なBET比表面積の低下が生じて好ましくない。

以上の本発明のペロブスカイト微粉末は優れた熱安定性と5㎡/gという高いBET比表面積を有する。

特開昭64-79019(8)

とにより、この塩化物が焼成時の反応助剤的作用を生じ、焼成後に得られた微粉体はX線的に酸化ニッケルの殆ど存在しないペロブスカイト相となった。

(好ましい実施態様)

次に好ましい実施態様を挙げて本発明を更に詳細に説明する。

本発明に使用する希土類元素とは、ランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウム、プロメチウム、サマリウム、ユーロピウム、カドリウム等の希土類元素であり、又、これらの希土類元素の一部に代えてストロンチウム、バリウム等のアルカリ土類金属も使用することができる。本発明においては、希土類元素又はアルカリ土類金属を2乃至4価の水溶性塩として使用する。

これらの水溶性塩としては、塩化物、硝酸塩、硫酸塩、酢酸塩等水溶性の塩であればいかなるものでもよく、又、これらの化合物は、単独でも混合物としても使用することができる。

本発明で使用するニッケル及びその一部を置換

本発明のペロブスカイト微粉体は、好ましくは上記構成元素の水溶性塩を水性媒体中でアルカリ剤によって中和して混合析出し、得られた析出物を水洗及び濾過し、金属塩化物水溶液で処理した後、焼成することによって製造される。

上記の希土類元素（及びアルカリ土類金属）の塩の水溶液と、ニッケル及びコバルト又は鉄の水溶性塩の水溶液とから、これらをアルカリ剤で中和してその酸化物及び/又は水酸化物を混合析出する方法はいずれの方法でもよく、例えば、

(1) 希土類元素（及びアルカリ土類金属）の塩の水溶液と、ニッケル及びコバルト又は鉄の水溶性塩とを水中に溶解した水溶液を調製し、この中にアルカリ剤又はその水溶液を添加して中和する方法、

(2) 上記水溶液を別々又は混合してアルカリ剤の水溶液中に注入する方法、

(3) アルカリ剤の水溶液中に希土類元素（及びアルカリ土類金属）の塩の水溶液と、ニッケル及びコバルト又は鉄の水溶性塩を別々又は同時に添加

特開昭64-79019(9)

する方法、

(4) 上記(1)乃至(3)の方法において、希土類元素(及びアルカリ土類金属)の塩の水溶液と、ニッケル及びコバルト又は鉄の水溶性塩又はそれらの水溶液をアルカリ剤の水溶液中に順次添加する方法

等が使用でき、これらに限定されず、要するに希土類元素(及びアルカリ土類金属)の酸化物及び/又は水酸化物と、ニッケル及びコバルト又は鉄の酸化物及び/又は水酸化物とが均一に混合した状態で得られる方法であればいかなる方法でもよい。

このような混合析出方法において使用するアルカリ剤としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、アンモニア水等いずれのアルカリ剤でもよい。

アルカリ剤の使用量は、上記希土類元素(及びアルカリ土類金属)と、ニッケル及びコバルト又は鉄の水溶性塩とを十分に中和できる量であればよいが、過剰のアルカリ剤を使用するのが好まし

い。要なカチオンやアニオン、例えば、ナトリウムイオンやカリウムイオン等のカチオン或いは硝酸イオンや塩素イオンの各種酸イオンを除去した後行ってもよい。そのまま使用して酸化を行った場合には酸化終了後に上記の如き不要なイオンをスラリーの濾過、水洗等によって除去する必要がある。

本発明では好ましくは上記脱イオン後のスラリー又はペーストを各種金属塩化物、望ましくは塩化コバルト、塩化マンガン、塩化鉄、塩化ニッケル又はそれらの混合物で処理して、濾過後乾燥してペロブスカイト化合物前駆体を得ることができる。

ここで使用する塩化物は焼成後のペロブスカイト型微粉体に対し、その0.02乃至0.5重量%が前駆体中に残るのが望ましく、これより少ないと殆ど効果がなく、又、多過ぎた場合は焼成時に焼結が進みすぎて、BET比表面積は小さくなるばかりでなく、再分散不可能なまでに粒成長が進んでしまうので好ましくない。

い。

又、これらの中和によって生じる希土類元素(及びアルカリ土類金属)と、ニッケル及びコバルト又は鉄の水酸化物及び/又は酸化物のスラリー濃度は、約2乃至8重量%程度が好適である。

本発明においては、このようにして得られたスラリー中に2価の金属イオンが存在する場合には、その2価の金属イオンをスラリー中で3価の金属イオンに酸化することが好ましい。

使用する酸化剤としては、過酸化水素、酸素、塩素酸ナトリウム等いずれの酸化剤でもよいが、好ましいものは、酸化によって不純物を生じない酸化剤、例えば、過酸化水素や酸素ガスが好ましい。

酸化剤の使用量は、2価の金属が3価の金属イオンに酸化されるに必要な量であればよいが、酸化を完全にするためにある程度過剰な割合で使用するのが好ましい。

このような酸化には前記のスラリーをそのまま使用してもよいし、又、予め前記スラリーから不

本発明では、上記前駆体を通常の雰囲気、好ましくは非還元性の雰囲気下で約800乃至1,100の温度、好ましくは950℃程度の温度まで室温から2乃至5時間かけて昇温させた後、20分間乃至1時間焼成することによって本発明の目的である $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上のBET比表面積を有する熱安定性に優れたペロブスカイト型微粉体を得ることができる。

(効果)

以上の如き本発明によれば、従来のニッケル系ペロブスカイト化合物の欠点である熱的な不安定性、すなわち高温での歪んだペロブスカイト相への転移及び酸化ニッケルへの分解のない熱的に安定で且つBET比表面積の高いペロブスカイト型微粉体が提供される。

次に実施例及び比較例を挙げて本発明を具体的に説明する。尚、文中、%とあるのは特に断りのない限り重量基準である。

実施例1

酸化ランタン(La_2O_3) 32.6gを60%硝酸

特開昭64-79019 (10)

水溶液43ccに完全に溶解し、この水溶液中に硝酸ニッケル($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 46.6g及び硝酸コバルト($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 11.8gを溶解し、水を加えて全量を300ccとする。

一方、水酸化ナトリウム45gを水200ccに溶解した溶液及び過酸化水素15%水溶液50ccを用意し、予め500ccの水を入れた攪拌機付の容器中に上記3溶液を同時に注入する。この間のスラリー液のpHは10付近に、そして温度は30℃に維持する。

析出反応及び酸化反応終了後、過剰の水酸化ナトリウム水溶液の全量を加える。この状態でのpHは13.0であった。

得られた生成物を濾過及び水洗し、不要なカチオンやアニオン等の不純物を除去した後、再び1:2の水に溶解して予め用意した塩化コバルト($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 1.5gをこのスラリー中に均一になるように溶解する。

再び濾過した後、100℃にて十分に乾燥する。この乾燥物を室温から950℃まで5時間か

けて昇温後、1時間焼成して本発明のペロブスカイト型化合物($\text{LaNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$)微粉体を得た。この微粉体のX線回折パターンは第1図の通りであり、ペロブスカイト型相に完全に一致していた。又、BET比表面積は $9\text{ m}^2/\text{g}$ であった。

実施例2

硝酸コバルト($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 11.8gの代わりに硝酸第2鉄($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) 11.2gを使用する以外は実施例1と同様にして、本発明のペロブスカイト型化合物($\text{LaNi}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$)の微粉体を得た。

この微粉体のX線回折パターンは第1図と同様であった。又、BET比表面積は $9.5\text{ m}^2/\text{g}$ であった。

比較例1

硝酸コバルト($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 11.8gを使用しないで、硝酸ニッケル($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 58.3gのみを使用し、再溶解の操作を行わず、又、焼成温度を1,000℃にする以外は実施例1と同様の操作をし微粉体を得た。この微粉

体のX線回折パターンは第2図の如くであり、 $2\theta = 33^\circ$ 付近のピークが完全に分離しないやや未発達なペロブスカイト相を示す。又、酸化ニッケルの存在を示すピークもみられる。

以上の如くして得られた本発明及び比較例のペロブスカイト型微粉体の耐熱性及び触媒活性について調べた。

耐熱性は得られた微粉体を950℃にて6時間保持し、そのX線回折パターンを調べた。X線回折パターンは第3図及び第4図に示した。

触媒活性は微粉体0.2g及び石英砂(関東化学試薬)3gをポリ袋中に十分振とうさせ、径10mmの石英管中央に充填させ、プロパン3ml/min.、空気300ml/min.の混合ガスを通常の固定床流通式反応装置を利用して燃焼させて評価した($\text{SV} = 1,900\text{ h}^{-1}$)。その結果を第5図に示した。

以上の耐熱性及び触媒活性の試験から明らかのように、本発明によって得られたニッケル系ペロブスカイト型微粉体は従来の単純ニッケル系ペロ

ブスカイト型微粉体に比べ、高温中で歪んだペロブスカイト相への転移及び酸化ニッケルへの分解のない熱的に安定なペロブスカイト型微粉体であることが明らかである。又、触媒活性面でも本発明品は従来品に比べ優れていることが明らかである。

4. 図面の簡単な説明

第1図は実施例1で得られた微粉体のX線回折パターンを、第2図は比較例1で得られた微粉体のX線回折パターンを、第3図は実施例1で得られた微粉体の耐熱テスト後のX線回折パターンを、第4図は比較例1で得られた微粉体の耐熱テスト後のX線回折パターン(いずれもX線源は $\text{CuK}\alpha$ 使用)を示し、第5図は実施例及び比較例で得られた微粉体の触媒活性を示す図である。

特許出願人 大日精化工業株式会社

他1名

代理人 弁理士 吉田 勝 広

本発明の
特許代理人
吉田 勝 広